



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 197 15 186 A 1

⑤① Int. Cl.⁶:
B 41 M 5/00

②① Aktenzeichen: 197 15 186.8
②② Anmeldetag: 11. 4. 97
④③ Offenlegungstag: 15. 10. 98

DE 197 15 186 A 1

⑦① Anmelder:
FEW Forschungs- und Entwicklungsgesellschaft
Wolfen mbH, 06766 Wolfen, DE

⑦④ Vertreter:
v. Bezold & Sozien, 80333 München

⑦② Erfinder:
Roth, Christoph, Dr., 06118 Halle, DE; Kuhrt, Angela,
06766 Wolfen, DE; Sell, Ursula, 04509 Neukyhna,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Aufzeichnungsmaterial für Tintenstrahldrucker
⑤① Ein Aufzeichnungsmaterial, insbesondere für Tintenstrahldrucker, besitzt eine Farberpfangsschicht, die zur ortsselektiven Aufnahme einer wasserlöslichen Farbstofflösung eingerichtet ist und ein epoxidhaltiges Metalloxid, Gelatine und ein wasserlösliches, kationisches Polymer enthält.

DE 197 15 186 A 1

Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für wasserverdünnbare Tinten, insbesondere zur Verwendung mit Tintenstrahl Druckern, und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

5 Zunehmend erfolgt die Bildaufzeichnung direkt aus elektronischen Daten mittels Tintenstrahl Druckern (Inkjet-Verfahren). Die Drucker können heute Bilder mit hoher Auflösung erzeugen. Als Trägermaterial, das die farbgebenden Tinten aufnimmt, dienen sowohl Papier oder auch transparente Kunststoff-Folien, wobei insbesondere bei solchen Folien als Trägermaterial hohe Anforderungen gestellt werden wie eine Erzielung hoher Farbdichten, ein hohes Auflösungsvermögen, eine gute Wischfestigkeit, eine schnelle Trocknung, eine hohe Transparenz und eine geringe Klebrigkeit bei hoher
10 Luftfeuchte.

Diese Eigenschaften bedingen, daß die farbaufnehmende Schicht die Tinte möglichst schnell absorbiert, wobei die Diffusion in der Schicht nicht hoch sein darf, um den Durchmesser der Tintentröpfchen nicht wesentlich zu vergrößern bzw. unscharfe Tröpfchen entstehen zu lassen. Ein weiteres Problem besteht darin, daß bei großflächiger Bedruckung von Folien die Beladung der Empfangsschicht mit Tinte sehr hoch ist und eine starke Quellung der Bindemittel verursacht. Diese hohe Quellung führt dann meist nach Trocknung der Schicht zu Rissen.

15 Es sind zahlreiche Verfahren und Materialien zur Informationsaufzeichnung mittels Tintenstrahl Druckern bekannt. So wird in US 4,053,11 und US 4,680,235 wasserlöslichen Polymerisat wie Polyvinylpyrrolidon im Gemisch mit Polyvinylalkohol oder Gelatine als Bindemittel für farbaufnehmende Schichten beschrieben. Es ist weiterhin bekannt, Hydroxyethylcellulose (US 4,555,437), Polyacrylate (4,474,850) oder Polyalkylenoxide im Gemisch mit Carboxymethylcellulose (US 4,865,914) oder Polyurethane (US 4,578,285) zu verwenden. Es ist ferner bekannt, mikroporöse, wasserunlösliche Polymeren, wie beispielsweise Polyamid zu verwenden. Zur Fixierung der Farbstoffe wird vorgeschlagen, Mischungen aus hydrophilen Bindemitteln wie Gelatine und kationischen Polyethylenwachsen mit Formaldehyd oder Chromalaun zu vernetzen.

Zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften wird ein 2-Schicht-Material beschrieben, das eine Schutzschicht und eine mit Aziridinen vernetzte Tintenempfangsschicht, die dispergierte Teilchen auf Basis von Stärke oder TiO₂ enthält (WO 96/08377).

Desweiteren ist bekannt, die farbaufnehmende Schicht mit Metalloxidsolen zu modifizieren. So wird beispielsweise in EP 524,626 ein 2-Schicht-Material aus Polyvinylalkohol beschrieben, das Aluminiumoxid-Sol enthält. In DE 44 05 969 wird der Einsatz von Metalloxidsolen, hergestellt durch Sol/Gel-Technologie beschrieben. Als Bindemittel wird Polyvinylpyrrolidon im Gemisch mit weiteren wasserlöslichen Polymeren wie Gelatine beschrieben. Auch der Einsatz von hydrolysierbaren Silanen ist bekannt. So werden Maleinsäureanhydrid-Methylvinylether-Copolymerisate mit Aminotrialkoxysilan umgesetzt, wodurch in Gegenwart von Wasser ein vernetztes Matrixpolymer entsteht. Als wasserabsorbierendes Polymer wird dabei Polyvinylpyrrolidon vorgeschlagen (EP 482,837). In EP 583,141 wird die Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen in Gegenwart von Polyacrylsäure beschrieben.

35 Alle diese bekannten Materialien erfüllen nur unbefriedigend die obengenannten Anforderungen, wobei insbesondere eine gute Tintenaufnahme meist mit Rißbildung bei der Trocknung verbunden ist. Desweiteren sind die Materialien, die in der Farbempfangsschicht Polyvinylpyrrolidon enthalten, sehr feuchtigkeitsempfindlich und neigen bei hoher Luftfeuchte zu erhöhter Klebrigkeit und schlechter Planlage.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Aufzeichnungsmaterial für wasserverdünnbare Tinten, insbesondere für Tintenstrahl Drucker, und ein Verfahren zu dessen Herstellung anzugeben, das verbesserte Eigenschaften bezüglich Feuchtigkeitseinfluß und Rißbildung bei der Trocknung aufweist. Der Erfindung liegt insbesondere die Aufgabe zugrunde, eine für transparente Trägermaterialien geeignete neue Farbempfangsschicht zu entwickeln, die eine hohe Trocknungsgeschwindigkeit, ein hohes Farbaufnahmevermögen, eine gute Planlage und bei hoher Luftfeuchtigkeit eine geringe Klebrigkeit besitzt. Die tintenaufnehmende Schicht soll bei der Trocknung auch bei großflächiger Tintenaufnahme bzw. Bedruckung keine Rißbildung zeigen.

Diese Aufgabe wird durch ein Material gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren gemäß Anspruch 8 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

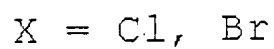
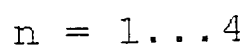
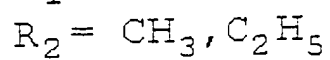
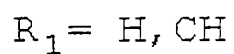
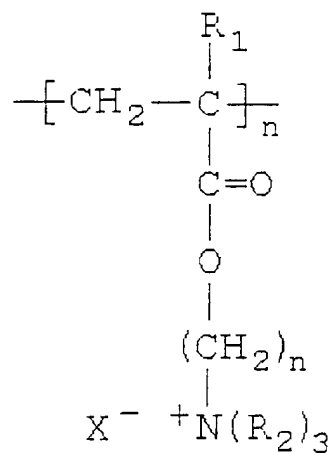
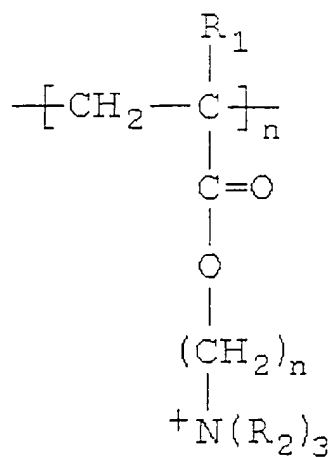
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe insbesondere dadurch gelöst, daß ein Aufzeichnungsmaterial eine Farbempfangsschicht aufweist, die ein epoxidgruppenhaltiges Metalloxid, Gelatine und ein wasserlösliches, kationisches Polymerisat enthält. Die Gewichtsanteile betragen vorzugsweise jeweils entsprechend 10 bis 30 Gew.-% des epoxidhaltigen Metalloids, 40 bis 85 Gew.-% der Gelatine und 5 bis 35 Gew.-% des wasserlöslichen, kationischen Polymerisats.

Die epoxidhaltigen Metalloxide werden in bekannter Weise durch Sol/Gel-Technologie hergestellt, indem epoxidfunktionelle Metallalkoxide in Gegenwart von Katalysatoren und Wasser hydrolysiert und kondensiert werden. Beispiele dafür sind in DE 19 53 103, DE 31 00 555 oder in R. Nass, J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 370 beschrieben. Vorzugsweise werden epoxidfunktionelle Silane verwendet. Beispiele für solche Verbindungen sind Glycidoxyethyl-trimethoxysilan, Glycidoxypropyl-trimethoxysilan, Glycidoxypropyl-triethoxysilan und Glycidoxypropylmethyl-dimethoxysilan.

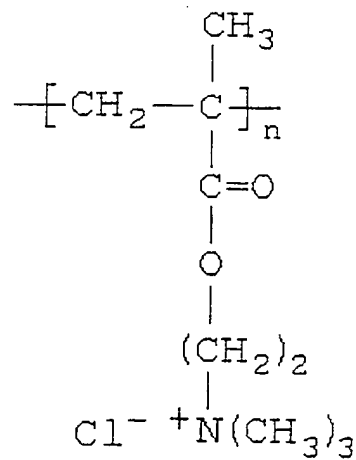
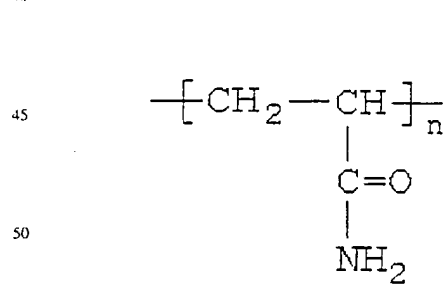
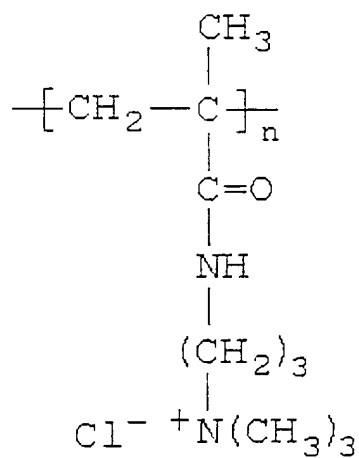
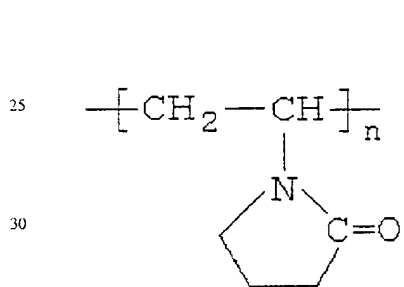
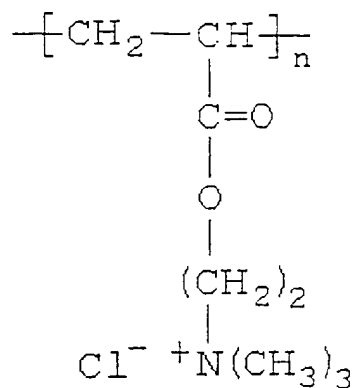
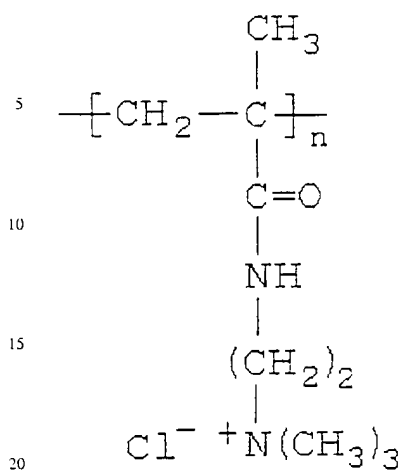
Zur Steuerung des Epoxidgehalts in den Metalloxidsolen ist es erfindungsgemäß möglich, die Hydrolyse in Gegenwart von Alkoxyverbindungen auf der Basis von Silizium, Bor, Aluminium, Titan oder Zirkonium durchzuführen. Beispiele für solche Verbindungen sind Tetraethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Butyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan und Tetrabutoxytitanat.

Als Gelatinekomponente können Gelatine eingesetzt werden, die sowohl aus Häuten wie auch aus Knochen gewonnen werden. Es ist möglich, saure oder auch alkalisch aufgeschlossene Gelatine zu verwenden.

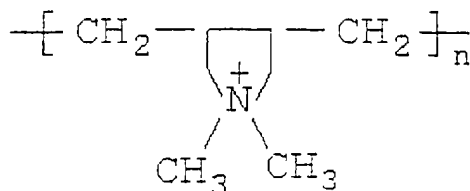
Als wasserlösliche kationische Polymeren werden bevorzugt Polymere auf der Basis von quarternären Polyacrylestern oder quarternären Polyacrylaniden der allgemeinen Strukturformel



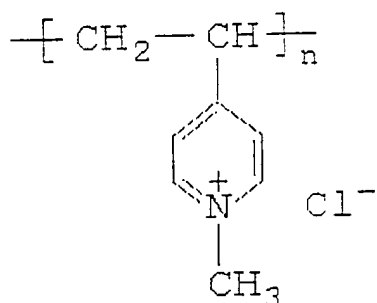
oder Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon oder Acrylamid mit diesen quarternären, kationischen Verbindungen verwendet. Beispiele sind Polymere der folgenden Strukturformel



Erfindungsgemäß können aber auch andere kationische Polymere, wie beispielsweise Polymere der Strukturformel



Poly(dimethyl-diallylammoniumchlorid)



Poly(N-methylvinylpyridiniumchlorid)

verwendet werden.

Das Molekulargewicht der Polymeren ist dabei nicht kritisch und beträgt gewöhnlich 10 000 D bis 500 000 D. Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials erfolgt durch Auftragung einer Beschichtungslösung zur Bildung einer Farbempfangsschicht auf einem Trägermaterial. Der Ansatz der Beschichtungslösung erfolgt durch Zubereitung eines Metalloxidsols entsprechend der obengenannten Zusammensetzung und Zusatz der Gelatinekomponente und des Polymers. Die Auftragung der Beschichtungslösung auf das Trägermaterial erfolgt durch ein Beugungsverfahren, wie es beispielsweise von photochemischen Beschichtungsverfahren bekannt ist. Alternativ kann das Trägermaterial auch durch Tauchen, Besprühen oder ein ähnliches Antragsverfahren beschichtet werden. Anschließend erfolgt eine Gelierung und Trocknung der Beschichtungslösung auf dem Trägermaterial, die durch eine Wärmezufuhr beschleunigt sein kann.

Es ist erfindungsgemäß weiterhin möglich, zusätzlich zur Steuerung des Begusses der Trägermaterialien den Antragslösungen kationische oder nichtionische Tenside zuzusetzen. Eine zusätzliche Aufrauung oder Mattierung der Schichten mit bekannten Stoffen ist ebenfalls möglich. Geeignete Stoffe dafür sind Kieselsäuren mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 12 µm, die flamm- oder pyrolytisch oder durch Fällungsverfahren leicht zugänglich sind.

Als Trägermaterialien für das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial dienen vorzugsweise transparente Kunststoff-Folien. Es ist aber auch möglich, Papier als Trägermaterial zu verwenden. Da das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial nicht auf den Einsatz mit Tintenstrahldruckern beschränkt ist, sondern vielmehr eine Verwendung bei beliebigen Anzeigemitteln, die gegebenenfalls für den Freilufteinsatz geeignet und in beliebigen Größen herstellbar sind, ermöglicht, können als Trägermaterialien auch starre oder nicht-flexible Materialien wie beispielsweise Glas- oder Kunststofftafeln genutzt werden. Das Trägermaterial kann im wesentlichen flächig sein oder aber auch eine beliebige Körperform besitzen, wobei die Auftragung der Farbempfangsschicht auf beliebigen Oberflächen des Trägermaterials möglich ist.

Das erfindungsgemäße Material zeichnet sich dadurch aus, daß es eine gute Farbaufnahme, eine gute Planlage bei hohen Feuchten sowie eine gute Trocknungsgeschwindigkeit aufweist. Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, daß die Farbmepfangsschicht bei Tintenaufnahme nur eine geringe Quellung aufweist, wodurch nach der Trocknung keine Risse bei großflächiger Tintenaufnahme entstehen und das Druckbild nicht beeinträchtigt wird.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist nicht auf Tintenstrahldrucker beschränkt. Die im folgenden anhand der Ausführungsbeispiele erläuterten vorteilhaften Eigenschaften des Aufzeichnungsmaterials sind auch für die Herstellung von beliebigen Anzeigemitteln geeignet, die zur Abbildung einer Vorlage mit einer wasserlöslichen Tinte vorgesehen sind. Anstelle der beispielhaft genannten einfachen Beschichtung eines Trägermaterials mit einer Farbmepfangsschicht kann ein Trägermaterial auch mit mehreren Farbmepfangsschichten und gegebenenfalls mit zusätzlichen Schutzschichten versehen sein.

Die Farbmepfangsschicht ist zur ortsselektiven Aufnahme einer wasserlöslichen Farbstofflösung, z. B. einer wasser- verdünnbaren Tinte, eingerichtet. Die Aufnahme der Farbstofflösung erfolgt ortsgetreu genau dort, wo die Beschichtungslösung auf die Farbmepfangsschicht trifft. Ein Verlaufen von kleinsten Tintenflecken erfolgt nicht, so daß sich das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial für Aufzeichnungsvorgänge (Druckvorgänge) mit Anforderungen an das Auflösungsvermögen eignet, wie sie an moderne Druckvorrichtungen zur Herstellung von Overhead-Projektortfolien oder Farb-Prints von Photographien gestellt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Auf eine 100 µm starke Polyesterunterlage wird eine 8 µm starke Schicht folgender Zusammensetzung aufgebracht:
40 Gew.-% Gelatine (alkalisch aufgeschlossene Knochengelatine),
35 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon K 90,

25 Gew.-% SiO₂, (hergestellt mittels Sol/Gel-Technologie mit einer Teilchengröße von 0,12 µm).

Die Aufbringung der Schicht erfolgt beispielsweise durch Beguß.

Die Folie wird anschließend mit einem Tintenstrahldrucker Typ HP DeskJet 690 C bedruckt. Zusätzlich wird mit schwarzer Tinte eine Fläche von 1 cm² voll bedruckt. Die Charakterisierung der Eigenschaften der Farbmepfangsschicht erfolgt durch die Parameter, Farbdichte, visueller Beurteilung der Konturenschärfe, Beurteilung der Farbflächenhomogenität, Bestimmung der Trocknungszeit, Beurteilung der Oberflächeneigenschaften/Klebrigkeit bei 85% RF, und Einschätzung der Transparenz.

Folgende Eigenschaften werden erhalten:

Farbdichte (purpur): 1,4
Farbdichte (blau): 1,2
Farbdichte (gelb): 0,84
Konturenschärfe: gut
Farbhomogenität (schwarz): Risse nach Trocknung
Trocknungszeit (min): 7,5
Oberflächenbeschaffenheit: klebrige Oberfläche
Transparenz: klare Folie.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Analog zu Beispiel 1 wird eine 7,6 µm starke Schicht folgender Zusammensetzung aufgebracht:

60 Gew.-% Polyvinylalkohol (vollverseift, mittleres Molekulargewicht 106 000 D),

25 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon (K 90),

15 Gew.-% SiO₂ (Aerosil mit einer Teilchengröße von 6 µm).

Es werden nach Bedruckung folgende Eigenschaften erhalten:

Farbdichte (purpur): 1,32
Farbdichte (blau): 1,16
Farbdichte (gelb): 0,77
Konturenschärfe: gut
Farbhomogenität (schwarz): Risse nach Trocknung
Trocknungszeit (min): 7,0
Oberflächenbeschaffenheit: leicht klebrige Oberfläche
Transparenz: trübe Schicht.

Beispiel 3

Analog zu Beispiel 1 wird eine 8,1 µm starke Schicht folgender Zusammensetzung aufgebracht:

58 Gew.-% Gelatine (alkalisch aufgeschlossene Knochengelatine),

12 Gew.-% Poly-methacryloxyethyl-trimethylammoniumchlorid (Molekulargewicht 165 000 D)

30 Gew.-% epoxifunktionelles Metalloxidol, hergestellt aus 80 Gew.-% Tetraethoxysilan und 20 Gew.-% Glycidoxypentyl-trimethoxysilan.

Es werden nach Bedruckung folgende Eigenschaften erhalten:

Farbdichte (purpur): 1,49
Farbdichte (blau): 1,26
Farbdichte (gelb): 1,14



DE 197 15 186 A 1

Konturenschärfe: gut
Farbhomogenität (schwarz): homogene schwarze Fläche ohne Risse
Trocknungszeit (min): 6,5
Oberflächenbeschaffenheit: klebefreie Oberfläche
Transparenz: klare Schicht.

5

Beispiel 4

Analog zu Beispiel 1 wird eine 7,5 µm dicke Schicht folgender Zusammensetzung aufgebracht:
40 Gew.-% Gelatine (sauer aufgeschlossene Hautgelatine),
30 Gew.-% Poly(dimethylallylammoniumchlorid), Molekulargewicht 110 000 D,
30 Gew.-% epoxifunktionelles Metalloxidsol, hergestellt aus 75 Gew.-% Tetraethoxysilan und 25 Gew.-% Glycidoxypolytriethoxysilan.

10

Es werden nach Bedruckung folgende Eigenschaften erhalten:

Farbdichte (purpur): 1,38
Farbdichte (blau): 1,20
Farbdichte (gelb): 1,05
Konturenschärfe: gut
Farbhomogenität (schwarz): glänzende homogene Fläche ohne Risse
Trocknungszeit (min): 6,0
Oberflächenbeschaffenheit: klebefreie Oberfläche
Transparenz: klare Schicht.

15

20

Beispiel 5

Analog zu Beispiel 1 wird eine 8,3 µm starke Schicht folgender Zusammensetzung aufgebracht:
40 Gew.-% Gelatine (alkalisch aufgeschlossene Knochengelatine),
32 Gew.-% Vinylpyrrolidon/Methacryloxyethyl-trimethylammoniumchlorid-Copolymer (Molekulargewicht 140 000 D,
28 Mol.-% Vinylpyrrolidon),
28 Gew.-% epoxidfunktionelles Metalloxidsol, hergestellt aus 50 Gew.-% Tetraethoxysilan, 40 Gew.-% Glycidoxypolytriethoxysilan und 10 Gew.-% Methyltriethoxysilan.

25

30

Es werden nach Bedruckung folgende Eigenschaften erhalten:

Farbdichte (purpur): 1,69
Farbdichte (blau): 1,48
Farbdichte (gelb): 1,24
Konturenschärfe: gut
Farbhomogenität (schwarz): glänzende Fläche ohne Risse
Trocknungszeit (min): 6,0
Oberflächenbeschaffenheit: klebefreie Oberfläche
Transparenz: klare Schicht.

35

40

Die Beispiele zeigen gegenüber dem herkömmlichen Vergleichsbeispiel eine erhöhte Farbdichte, glatte, geschlossen gefärbte Flächen (ohne Risse), trockene, nicht-klebende Oberflächen und Streufreiheit (klare Schichten)

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial, das mindestens eine Farbempfangsschicht, die zur Aufnahme einer wasserlöslichen Farbstofflösung vorgesehen ist, aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Farbempfangsschicht ein epoxidhaltiges Metalloxid, eine Gelatine und ein wasserlösliches, kationisches Polymer enthält.
2. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, bei dem die Gewichtsanteile des Metalloxid 10 bis 30 Gew.-%, der Gelatine 40 bis 85 Gew.-% und des Polymers 5 bis 35 Gew.-% betragen.
3. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem das Polymer ein Copolymerisat aus Vinylpyrrolidon und kationischem Acrylester- oder Acrylamid ist.
4. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem das Polymer Poly(dimethyl-diallylammoniumchlorid) ist.
5. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die mindestens eine Farbempfangsschicht mit einem Trägermaterial verbunden ist.
6. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 5, bei dem das Trägermaterial eine transparente Kunststoffschicht oder Papier ist.
7. Verwendung eines Aufzeichnungsmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Druckunterlage für Tintenstrahl-drucker.
8. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials, das eine Farbempfangsschicht enthält, die zur Aufnahme einer wasserlöslichen Farbstofflösung vorgesehen ist, umfassend die Schritte:
Herstellung einer Beschichtungslösung aus einem epoxidhaltigen Metalloxidsol, Gelatine und einem wasserlöslichen, kationischen Polymer,
Auftragung der Beschichtungslösung auf einem Trägermaterial, und
Gelierung und Trocknung der Beschichtungslösung zur Bildung der Farbempfangsschicht.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, bei dem die Auftragung der Beschichtungslösung durch Beguß einer transparenten Kunststoff-Folie oder eines Papierträgermaterials erfolgt.

45

50

55

60

65



- Leerseite -